

D410

Mededeling No.

000280

Centraal Laboratorium
TNO

Bibliotheek Hoofdkantoor TNO

's-Gravenhage

19 SEP. 1967

Scheurvorming en scheurvoortplanting in plastische materialen

Dr. N. A. Brunt

Centraal Laboratorium T.N.O.

**OVERDRUK UIT PLASTICA TWINTIGSTE JAARGANG
JULI 1967 - NUMMER 7 - PAG. 275 t/m 285**

TNO
9563

SCHEURVORMING EN SCHEURVOORT- PLANTING IN PLASTISCHE MATERIALEN *)

Scheurvastheid en sterkte zijn eigenschappen, die in de praktijk van de materiaalkeuring nog altijd een grote rol spelen en dat ook wel zullen blijven doen. Bij het onderzoek beperkt men zich meestal tot een of andere beproevingsmethode waarin het materiaal door een machine wordt gescheurd of gebroken en men meet de kracht, die voor deze operatie nodig was. Vele van deze keuringsmethoden zijn uiterst nuttig voor zover ze overeenkomen met de omstandigheden waaraan het materiaal tijdens het praktische gebruik is onderworpen. Om aan de vele, zozeer uiteenlopende praktijkvoorwaarden te voldoen zijn ook verschillende machines nodig. Zo ontstonden: het slagvastheidstoestel, het buigsterkte-apparaat, de trekbanken, enz. Welke fysisch zuiver gedefinieerde eigenschappen aansprakelijk zijn voor de uitkomsten van deze diverse machines is iets waar men meestal niet naar vraagt en wat ook in het algemeen als een bijna onoplosbaar probleem wordt beschouwd. In het volgende zal het ontstaan en de voortplanting van scheuren uit een zuiver fysisch standpunt worden geanalyseerd. Daarbij zal duidelijk worden waarom het niet mogelijk is kwantitatieve relaties op te stellen tussen de uitkomsten van deze op de praktijk gerichte proeven en echte fysische materiaalconstanten. Niettemin zal echter blijken dat een dergelijke beschouwing toch wel een belangrijke bijdrage kan leveren tot een beter inzicht van wat er bij deze gecompliceerde keuringen eigenlijk gebeurt.

Scheurvoortplanting in films

Zowel experimenteel als theoretisch is het onderzoek van scheurende dunne films eenvoudiger dan dat van driedimensionale lichamen. De scheurbaan is hier een lijn, die in zijn ontwikkeling is beperkt tot een vlak en dus slechts twee vrijheidsgraden heeft. De punt van de scheur, waar het proces van de zich verdelende materie

SUMMARY

Origin and propagation of tears in films of plastic materials

It is experimentally proved (by designing line patterns on films) that many visco-elastic materials can be torn without large deformations. Nevertheless tearing without breaking of strong chemical bonds is not possible. The problem is how such large forces can arise in materials with a low modulus. The building of a tear is the transition from a (Griffith) crack into a wedge with a sharp angle. It is in the vertex of the wedge that the stress distribution has a discontinuity, making the rate of deformation very high in a small region in the immediate environment of the tear-tip. In visco-elastic materials high deformation rates are always connected with high elastic moduli that explains how the large forces necessary for tearing can arise. It is argued that the concept of a critical breaking strength can be defined only for glasslike substances, but loses its meaning for visco-elastic materials where all parameters determining for the mechanical behaviour are strongly time-dependent.

plaats vindt, is visueel en microscopisch goed toegankelijk. De krachten, die bij het proces een rol spelen zijn veel kleiner dan die voor het scheuren van driedimensionale lichamen nodig zijn, hetgeen de benodigde apparatuur eenvoudiger en lichter maakt. Maar ook uit theoretisch oogpunt is het scheuren van films een eenvoudiger geval omdat de spanningsverdeling tweedimensionaal is en er in ieder punt dus slechts drie spanningscomponenten zijn.

Eerst zal het eenvoudige geval worden geanalyseerd dat het materiaal homogeen, isotroop, visco-elastisch en zonder vloeï is. Geen vloeï wil zeggen dat het proefstuk na iedere opgelegde deformatie uiteindelijk weer volledig tot zijn oorspronkelijke vorm terugkeert. Visco-elastisch wordt een materiaal genoemd indien zowel de rek onder constante belasting als de terugvering na ontlasting van de tijd afhankelijke processen zijn. We stellen ons voor dat een dunne film bestaande uit een dergelijk materiaal is bevestigd aan twee houders, die ten opzichte van elkaar kunnen worden ver-

*) Inhoud van een lezing, gehouden op 19 mei 1967 te Amsterdam in een bijeenkomst van de Nederlandse Rheologische Vereniging.

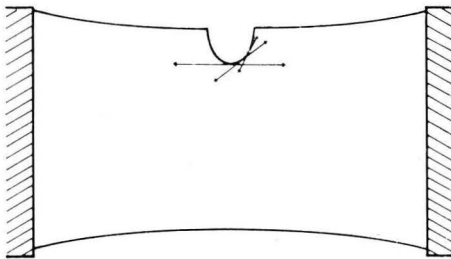


fig. 1a.

Film met ellipsvormige insnijding zwak gespannen tussen twee evenwijdige houders. Het spanningsveld is overal laag behalve langs de rand van de insnijding, waar een sterk extraveld is. De normaalspanningen zijn hier nul, de tangentialspanningen maximaal aan de punt van de ellips en afnemend gaande naar het midden van de ellips.

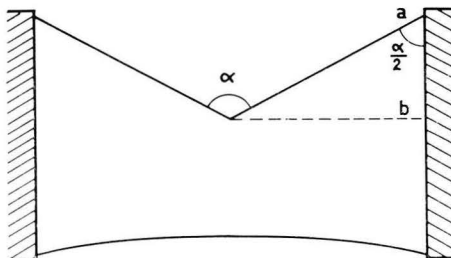


fig. 1b.

Scheurende film. Er is nu een scherpe hoek gevormd.

plaatst en waarvan de positie kan worden gefixeerd (fig. 1). In de richting parallel aan de evenwijdige houders wordt de afmeting van de film zeer groot gedacht. Aan de bovenzijde van de film is een ellipsvormige insnijding aangebracht, het model van een „crack”, één van die kleine scheurtjes, die volgens de theorie van Griffith (1) uitgroeien tot grote scheuren en barsten zodra in het materiaal ter plaatse een spanningstoestand wordt opgewekt die groter is dan een bepaalde kritische waarde: de breukspanning. Door de afstand van de beide houders te vergroten krijgt de film over zijn hele lengte een constante deformatie die ook in de loop van de tijd niet verandert want de positie van de houders wordt na het aanbrengen van de deformatie gefixeerd. Wanneer de deformatie klein was is de film nu zwak gespannen, zo zwak dat bij onderzoek in gepolariseerd licht het hele veld donker blijft met uitzondering van de zone in de omgeving van de punt van de ellips, waar de bekende interferentiekleuren kunnen worden waargenomen. Deze toestand is statisch en kan zo onbeperkt blijven bestaan. In fig. 1 is de spanningsverdeling geschetst. Langs de rand van de crack is de normaalspanning overal nul en de

tangentialspanning is maximaal bij de spits van de ellips en neemt geleidelijk af als de afstand tot de spits groter wordt. In ieder punt is de som van alle spanningscomponenten nul, wat natuurlijk een voorwaarde voor evenwicht is. Het scheuren begint zodra ergens in de film een kleine snede wordt gemaakt. Ook het kleinste sneedje is voldoende om het scheurproces op gang te brengen.

Wanneer het sneedje wordt aangebracht in de spits van de ellips zal het proces dus ook hier starten. Aanvankelijk loopt de scheur langzaam, gaat dan steeds sneller en de snelheid wordt ten slotte stationair. Wanneer de opstelling symmetrisch was en de houders zuiver parallel zijn, zal de scheurbaan ook de middellijn van de film blijven volgen. Bij onderzoek in gepolariseerd licht blijkt dat, wellicht anders dan men zou verwachten, het extra spanningsveld in de omgeving van de crack vrijwel geheel is verdwenen. Het enige wat ervan is overgebleven is een klein wit stipje bij de punt van de scheur. Bovendien is ook de vorm van de crack helemaal veranderd. Het is nu geen ellips meer, maar een scherpe hoek. Ook bij waarneming met behulp van een microscoop met de sterkst mogelijke vergroting blijft men de scheurtip zien als een scherpe hoek. De benen van de hoek worden gevormd door twee lijnen die de grens bepalen van het gebied waarin de film nog gespannen is. Boven deze lijnen is de elastische energie-inhoud van de volume-elementen weliswaar nog niet nul, maar wel de spanning. In de slap neerhangende flappen van de scheur vindt nog terugvering plaats. Het scheurproces is gekarakteriseerd door het bestaan van een scherpe hoek. In zo'n hoek heeft de spanningsverdeling een discontinuïteit. De som van de spanningscomponenten in het hoekpunt is niet gelijk aan nul en het verschil wordt gecompenseerd door de traagheidskrachten van de bewegende materie. Een scheur is een proces, een dynamisch gebeuren, gekarakteriseerd door een discontinuïteit in de spanningsverdeling en als zodanig essentieel verschillend van een (Griffith) crack. Uit het proceskarakter van de scheur volgt dat een scheur zich voortplant of hij bestaat niet. Het ontstaan van de scheur is de vorming van een spanningsdiscontinuïteit, het is de overgang tussen het statische evenwicht in de omgeving van een crack en het dynamische proces van de voortplanting.

Een scheur kan heel langzaam lopen. Wanneer de spanning in de film wordt verminderd door de houders naar elkaar toe te bewegen gaat de scheur steeds langzamer lopen. Snelheden van enkele microns per minuut zijn gemeten (2). Het is zelfs niet waarschijnlijk dat er een benedengrens is.

Zodra echter de scheur werkelijk tot stilstand is gebracht, door b.v. de spanningstoestand in de film geheel op te heffen, blijkt dat een nieuw statisch evenwicht is bereikt. Om de scheur weer opnieuw in beweging te krijgen is een zekere verhoging van de spanning nodig. Hetzelfde is het geval als de scheur uitkomt in een vooraf in de film gemaakt gaatje. Ook dat betekent het verdwijnen van de discontinuïteit, de scheur is weer overgegaan in een crack en daarmee gestopt.

Wat gebeurt er in de punt van een scheur?

Het onderzoek van de vraag welke moleculaire processen bij het scheuren een rol spelen moet uitgaan van de onvermijdelijke conclusie dat scheuren en breken niet mogelijk zouden zijn als er geen chemische hoofdvallenties werden verbroken. Dat is al direct volkomen evident voor al die polymeren, die uit driedimensionaal vertakte netwerken bestaan, maar ook in die polymeren, die zijn opgebouwd uit lineaire ketens zijn er niettemin nog altijd zoveel plaatsen waar de ketens in elkaar zijn verward, dat een splitsing van het moleculaire bouwwerk volgens een willekeurige, door uitwendige parameters bepaalde, lijn zonder dat hoofdvallenties worden verbroken, een hoogst onwaarschijnlijk geval is. Het langs elkaar heenglijden van ketens zou trouwens niet mogelijk zijn zonder deze eerst te strekken, maar dat impliceert dat het materiaal extreem sterk is gedeformeerd. Zoals echter zal blijken is het zeer wel mogelijk allerlei films te scheuren zonder dat grote deformaties van het materiaal optreden. Het breken van hoofdvallenties is een proces waarvoor relatief grote krachten nodig zijn. De modulus van een chemische binding, dat is de verhouding van de kracht die op de atomen werkt en de door die kracht veroorzaakte vergroting van de interatomaire afstand, is zeer groot. Daarbij moet in aanmerking worden genomen dat de kracht die de atomen van elkaar moet verwijderen aangrijpt via lange polymeerketens. Nu is echter de modulus van zo'n polymeerkluwen heel laag, want de elasticiteit van een keten is niet een gevolg van atomaire krachten maar berust uiteindelijk op de thermische, d.i. de kinetische, energie van de schakels van de ketens. Als een keten wordt gerekt, komt deze in een wat minder waarschijnlijke toestand en er is dus een kracht nodig om deze toestand te bestendigen. Houdt deze kracht op te werken dan keert de keten weer tot zijn meest waarschijnlijke vorm terug. Het probleem is ongeveer vergelijkbaar met de poging een harde steen te willen breken door er aan te trekken via twee lange slappe veren. Scheuren is dus een kwestie van krachten of, exacter uitge-

drukt, een zaak van moduli, het is niet een kwestie van energieën. Elastische energie is altijd in voldoende mate aanwezig, ook bij de allerkleinste deformaties van het materiaal. Om dat in te zien moet men bedenken dat slechts in een reeks minimaal kleine volume-elementen van het materiaal elastische energie wordt omgezet in atomaire potentiële energie, namelijk die volume-elementen die op de scheurbaan liggen. In alle andere volume-elementen wordt de elastische energie omgezet in warmte. Na de passage van de benen van de scheurhoek komen deze volume-elementen terecht in de losse flappen van de film waar de energie relaxeert. Maar het aantal volume-elementen op de scheurbaan gelegen is slechts een minimaal kleine fractie van het aantal dat hiernaast ligt. Het is dus een algemene en universele regel dat alleen harde materialen met een hoge modulus kunnen scheuren en er moet dus ook een of ander mechanisme werken, dat het materiaal in de onmiddellijke omgeving van de punt van de scheur die hardheid geeft. Natuurlijk kunnen ook kluwens van lange polymeerketens hard worden als ze maar zeer ver worden uitgerekt. Bij toenemende rek komt er een ogenblik dat de ketens strak staan en dan hebben ze bij verder voortgezette pogingen tot deformatie inderdaad een modulus die zulke krachten oplevert, dat scheuren mogelijk wordt. Niets wijst er echter op dat dergelijke extreem grote deformaties inderdaad optreden. Hoewel het berekenen van deformaties in een scheurende film allesbehalve eenvoudig is kan langs experimentele weg toch wel een goede schatting worden gemaakt van de optredende deformaties. Men kan namelijk op de film een patroon tekenen van twee stellen evenwijdige lijnen die onderling loodrecht op elkaar staan, dus een soort millimeterpapier motief, en dan is de deformatie van de film als de scheur passeert heel goed te volgen. Op die wijze is duidelijk geworden dat in de meeste gevallen het scheurproces verloopt zonder dat grote deformaties nodig zijn. Er moet dus een ander mechanisme zijn dat het materiaal ter plaatse van de punt van de scheur zeer hard maakt.

Dat mechanisme is de deformatiesnelheid. Het materiaal is in de punt van de scheur hard, niet omdat de deformatie zelf hier zo groot is, maar omdat de deformatiesnelheid groot is. Alle visco-elastische materialen zijn namelijk zacht als men ze heel langzaam deformeert en ze zijn hard als ze snel worden vervormd. Er is natuurlijk inderdaad een zekere extra deformatie in de omgeving van de punt van de scheur maar het is niet de grootte van deze deformatie op zichzelf die aan-

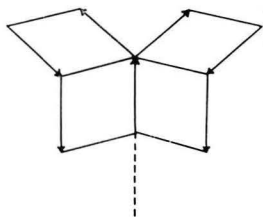


fig. 2.

In de punt van de scheur is de deformatiesnelheid zeer groot. Geschetst zijn de schuifspanningen die werken op twee volume-elementen aan weerszijden van de scheurbaan, juist onder en juist boven de punt van de scheur. Als de scheur een oneindig klein stapje vooruit gaat, gaan de beide onderste elementen „ineens” over in de bovenste.

sprakelijk is voor het scheurproces maar de snelheid waarmee deze tot stand komt. Die snelheid is zo groot omdat het hele proces beperkt is tot een zeer klein gebied in de onmiddellijke omgeving van de scheurpunt. Iedere keer als een polymeerketen „breekt” en de scheur dus een klein stapje vooruitgaat, wordt het materiaal dat in het scheurfront ligt heel snel vervormd en wordt dus hard. Om dit in te zien beschouwen twee oneindig kleine volume-elementen aan weerszijden van de scheurbaan direct vóór en direct achter de scheurpunt (fig. 2). Het passeren van de scheur komt neer op de overgang tussen de beide onderste in de beide bovenste elementen. Hierbij klappt de afschuiving „ineens” om. De zeer hoge snelheid waarmee dit gebeurt is geheel te wijten aan de scherpe scheurhoek. Het is dus de discontinuïteit in de afschuiving, die de hoge deformatiesnelheid veroorzaakt en het is ook duidelijk dat deze hoge snelheid is beperkt tot een extreem klein gebied in de onmiddellijke omgeving van de scheurpunt. De voortplantingsnelheid van de scheur is ook sterk afhankelijk van de scheurhoek. Hoe groter deze is, hoe sneller de scheur loopt en het is in eerste benadering zeker geoorloofd aan te nemen dat de deformatiesnelheid van het materiaal bij de punt van de scheur evenredig is met de tangens van de scheurhoek.

De statistische interpretatie van de elasticiteit

Waarom zijn alle polymeren zacht als men ze oneindig langzaam deformeert en waarom zijn ze allemaal hard als men het oneindig snel doet? Een polymeer bestaat uit lange kettingmoleculen die ten gevolge van de warmtebeweging voortdurend van vorm veranderen. Men moet zich echter hoeden voor de onjuiste voorstelling dat

deze kettingen een grote vrije speelruimte zouden hebben in dien zin, dat er b.v. veel „lucht” of „vacuum” tussen de verschillende delen van de ketens zou zijn. Er is wel een zeker „vrij” volume, wat ook onvermijdelijk is omdat de ketens nooit precies tegen elkaar passen, maar dit vrije volume is slechts een uiterst kleine fractie van het totale volume van het polymeer. De verzameling ketens is dus ongeveer te vergelijken met een zak met knikkers, als we aan deze voorstelling nog toevoegen dat de knikkers zelf zijn geregen aan dunne, soepele, maar heel sterke draadjes garens.

De ketens hebben dus individueel wel een grote vrije speelruimte, maar de overgang van de ene configuratie in de andere gaat niettemin langzaam omdat de schakels zich alleen een weg kunnen banen door andere schakels op zij te drukken. Het is duidelijk dat de snelheid van dit proces heel sterk zal bepaald zijn door het kleine beetje vrije volume, dat er toch nog is en ook natuurlijk door de afmetingen van de schakels. Hele grote schakels zullen lang moeten wachten eer ze een zodanige constellatie van vrij volume aantreffen, dat een verandering van positie mogelijk is.

Door het zeer kleine vrije volume gedraagt de zak met knikkers zich als een onsamendrukbare vloeistof. Als de zak in één richting wordt uitgetrokken zal in de richtingen loodrecht op deze rek contractie optreden. Alle polymeerkettingen moeten deze deformatie volgen en als het is gebeurd is het totale aantal mogelijke configuraties van de ketens verminderd, dat wil zeggen de entropie-inhoud van het systeem is gedaald en het is deze entropievermindering die zich als elastische energie manifesteert. Dit is, heel in het kort, de inhoud van de welbekende traditionele theorie van de rubberelasticiteit, die ook heel goed overeenstemt met de experimenteel gevonden verschijnselen, voor zover deze betrekking hebben op evenwichtstoestanden, dat is dus het geval als alle veranderingen oneindig langzaam worden aangebracht.

Wordt het materiaal niet oneindig langzaam, maar oneindig snel gerek, dan ondergaat het moleculaire systeem behalve de zojuist beschreven verandering nog een heel andere. In de evenwichtstoestand kan de afstand tussen twee punten van het netwerk slechts een zekere gemiddelde waarde hebben. Omdat alles voortdurend in beweging is zal de werkelijke afstand op ieder ogenblik meer of minder van deze gemiddelde waarde afwijken. Er zijn dus altijd stukken van het netwerk die iets te veel zijn uitgerekt daardoor in een wat minder waarschijnlijke toestand verkeren en dus ook iets te hard trekken en ande-

ren die toevallig juist iets te weinig zijn uitgerekt en daardoor minder hard trekken. Het is niet moeilijk in te zien dat, als inderdaad alles door het toeval is bepaald, deze verdeling van wat meer en wat minder waarschijnlijke delen van het netwerk, symmetrisch is. Gesteld nu dat het evenwicht wordt verstoord doordat het hele netwerk ineens uniaxiaal wordt uitgerekt en waardoor alle afstanden loodrecht op de richting van de rek een kleine contractie ondergaan, dan zullen alle afstanden in het netwerk op dezelfde wijze deformeren en alle stukken van het netwerk komen in een wat minder waarschijnlijke toestand. Maar dat is niet voor alle stukken evenveel. Immers sommige stukken van het netwerk waren op het ogenblik dat de deformatie werd aangebracht net wat te weinig uitgerekt. Daardoor komen deze stukken nu juist in een zeer waarschijnlijke toestand, andere daarentegen waren op het moment dat de deformatie werd aangebracht toevallig wat te veel uitgerekt en worden door de deformatie nog onwaarschijnlijker dan ze al waren. Met andere woorden de symmetrie van de distributie is verstoord en het is deze asymmetrie die een extra entropievermindering veroorzaakt zich manifesterend in een extra grote elastische energie.

Het materiaal is dus bij een deformatie, die oneindig snel wordt aangebracht veel harder dan bij een deformatie, die wat grootte betreft gelijk is, maar die oneindig langzaam wordt gegeven. De extra entropievermindering die een gevolg is van de gestoorde distributie kan gemakkelijk worden berekend (3). Het blijkt dat dit neerkomt op ongeveer een factor 2. Dus de modulus van een polymeer dat zeer snel wordt gerekt zou tweemaal zo groot zijn als bij oneindig langzaam rekken het geval is. Dat is niet in overeenstemming met de werkelijkheid want de toename van de hardheid bij snelle deformatie is voor de meeste materialen niet een factor 2 maar iets in de orde van een factor 1000 of 10.000. De oorzaak van dit enorme verschil is dat praktisch geen enkel polymeer beantwoordt aan het geïdealiseerde beeld van een driedimensioneel vertakt doorlopend netwerk waarin geen losse stukken en vrije uiteinden voorkomen. Vrijwel alle polymeren bevatten materiaal, dat door extractie met oplosmiddelen kan worden verwijderd. Dergelijk materiaal zal bij oneindig langzame deformatie niet in een onwaarschijnlijker toestand komen. Het past zich aan. Men zal hier wellicht willen opmerken dat dit materiaal toch evengoed de affine deformatie van de uniaxiale rek ondergaat als het doorlopende deel van het netwerk. Dat is bij zeer snelle deformatie ook inderdaad het geval, maar als het materiaal maar tijd genoeg

heeft zal een groot deel zich aanpassen aan de nieuwe toestand in dien zin dat b.v. twee kluwens, die eerst boven elkaar geplaatst waren nu naast elkaar komen te liggen. Niettemin zijn beide kluwens als geheel niet in een onwaarschijnlijker toestand. Met andere woorden er is een soort inwendige vloeï. In een zeer groot deel van het materiaal kan de elastische spanning volledig wegrelaxeren. Bovendien is het niet alleen het extraheerbare deel van het materiaal dat zich op deze wijze gedraagt. Een belangrijk deel van het netwerk is weliswaar niet helemaal los van het doorlopend gedeelte, maar is b.v. met slechts één keten aan de rest verbonden. Zulk materiaal is niet extraheerbaar maar gedraagt zich wat de inwendige vloeï betreft niet anders als het extraheerbare deel. Zo is de conclusie onafwendbaar dat de echte evenwichtselasticiteit op slechts een kleine fractie van het werkelijke materiaal berust en de rest hiertoe geen bijdrage levert. Bij plotselinge deformatie doet echter alles mee en kan bij een overigens even grote rek de elastische energie-inhoud dus vele duizenden malen groter worden. Dat is de oorzaak dat bij alle visco-elastische materialen de tijdsafhankelijkheid van de verandering een enorme rol speelt en de statische toestand in geen enkel opzicht kan worden vergeleken met het dynamische proces.

Hoe lang zal het duren voor de gestoorde toevalsverdeling van het netwerk zich weer heeft hersteld? Dat is in de eerste plaats afhankelijk van de snelheid waarmee de verschillende ketenconfiguraties op elkaar volgen en dat is, zoals hier boven al werd aangeduid, bepaald door de kans dat een schakel kan verspringen, welke kans afhangt van het beschikbare vrije volume maar vooral ook van de grootte van de schakels. Lange stijve schakels hebben weinig kans een zodanige omgeving aan te treffen dat ze kunnen verspringen. In rubberelastische materialen zijn de schakels klein en beweeglijk en de relaxatie is in deze polymeren binnen zeer korte tijd voltooid. Alleen scheuren, die zich zouden voortplanten met een snelheid vergelijkbaar met die van het geluid zouden het materiaal voldoende hard maken om de hoge spanningen op te leveren, die voor het scheuren nodig zijn. Rubber kan dus niet scheuren op de manier van een echt visco-elastisch materiaal. Een kleine snede maken in een onder flinke spanning staand vel rubber heeft niet ten gevolge dat er een scherpe hoek wordt gevormd. De snede gaat onmiddellijk gapen, neemt een elliptische vorm aan en blijft dan zo. Omdat er geen hoek wordt gevormd is er dus ook geen spanningsdiscontinuïteit en er is geen proces mogelijk. Er is slechts één middel om rubber die

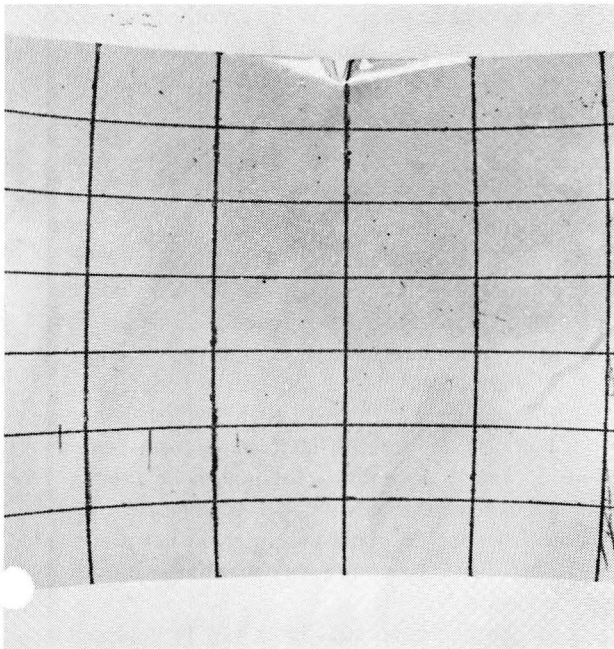


Foto 1

In een gespannen film is een kleine insnijding gemaakt. De scheur begint zich nu te ontwikkelen, maar plant zich nog langzaam voort. De scheurhoek is klein.

Op de film is een patroon van lijnen getekend om de deformatie tijdens het scheurproces te kunnen volgen.

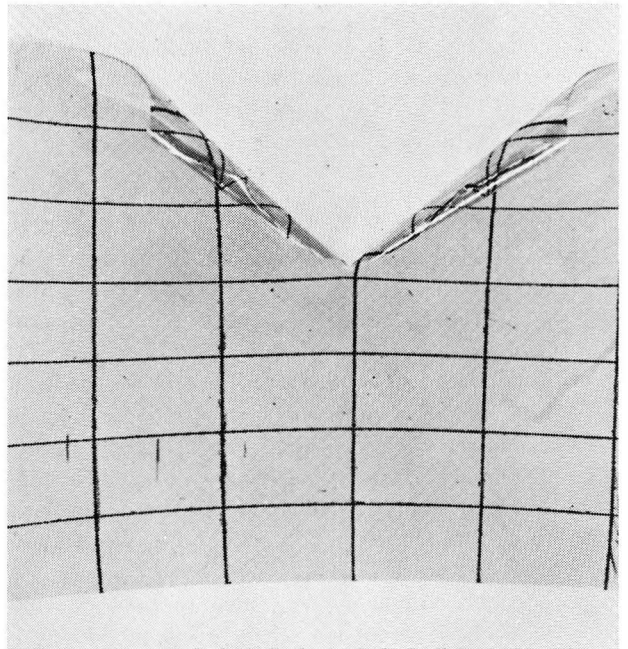


Foto 2

De scheur heeft zich verder ontwikkeld en loopt nu ook veel sneller. De scheurhoek is groter geworden.

Uit de vervorming van het lijnenpatroon blijkt dat het scheurproces verloopt zonder dat grote deformaties in het materiaal optreden.

Foto 3

De scheursnelheid is stationair geworden. De scheurhoek is nu constant van grootte geworden omdat de benen van deze hoek de randen van het proefstuk (op de foto niet te zien) hebben bereikt.

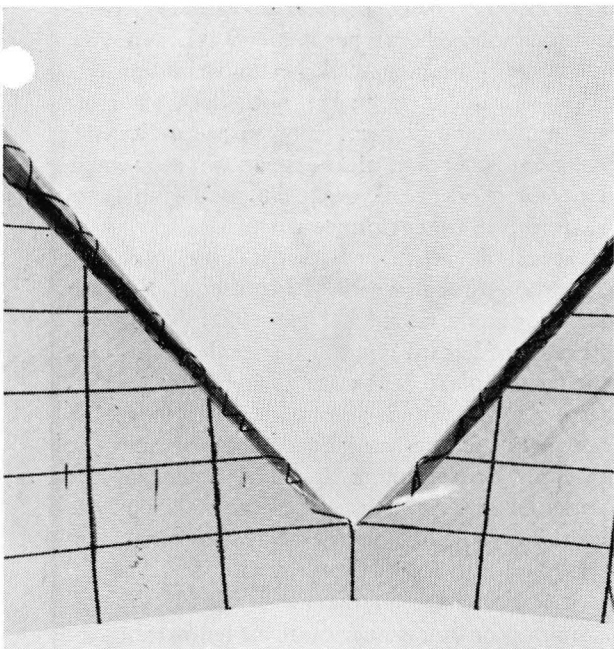
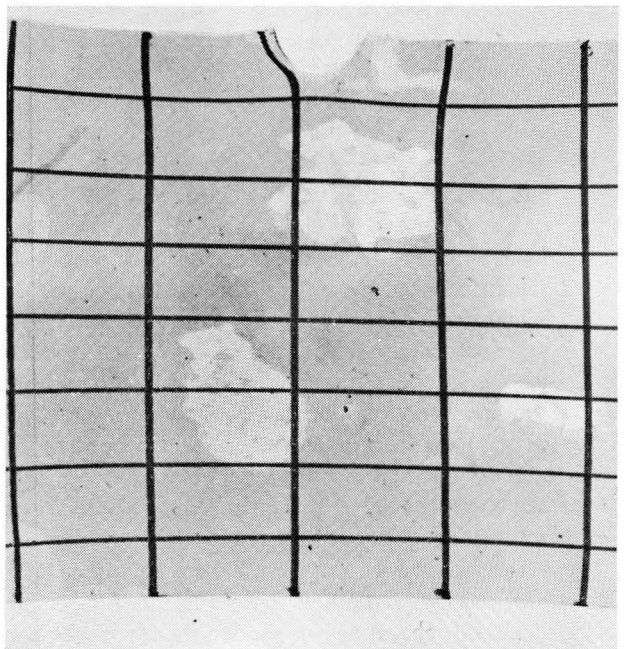


Foto 4

Een insnijding gemaakt in een film van een rubberachtig materiaal geeft geen aanleiding tot een scheurproces, ondanks zeer grote deformatie van het materiaal.

De snede verandert direct in een ellipsvormige opening.



hardheid te geven, die nodig is voor het scheurproces, en dat is door de deformatie zo groot te maken dat de ketens werkelijk helemaal strak staan. Bij een echte rubber betekent dat een deformatie van vele honderden procenten.

De stabilisatie van de scheur

Een scheur plant zich voort omdat het materiaal ter plaatse van de punt hard is en het materiaal is daar hard omdat de scheur zich voortplant. Kan de scheurvoortplanting dan ooit een stationair proces worden? Zal het proces zichzelf niet versnellen of vertragen? In werkelijkheid wordt een scheur al heel spoedig stabiel en kan dan onbeperkt lang met constante snelheid blijven voortgaan, gesteld natuurlijk dat de toestand in de film al die tijd ook gelijk blijft. Wat stabiliseert het proces?

Uit het voorgaande zou men wellicht de conclusie trekken dat het scheurproces uitsluitend is bepaald door de toestand in de onmiddellijke omgeving van de scheurpunt. Indirect echter speelt wat er verderop in de film gebeurt ook een rol. De grootte van de scheurhoek is namelijk afhankelijk van de terugveersnelheid van het materiaal. De tangens van de halve scheurhoek is de verhouding van de afstand ab (fig. 1) en de halve breedte van de film. Voor de reeks volume-elementen langs de houder gaande van b naar a geldt dat een element bij b nog zijn volle elastische lading heeft, maar het element bij a is volledig uitgerelaxeerd. Nu is de tijd, die een element nodig heeft om te relaxeren enerzijds natuurlijk bepaald door de visco-elastische eigenschappen van het materiaal, anderzijds echter door de scheursnelheid en de lengte van de lijn ab . Daaruit volgt echter dat, gegeven de visco-elastische materiaaleigenschappen en de breedte van de film, de scheurhoek is bepaald. En daarmee de scheursnelheid. Gesteld dat door een of andere oorzaak de scheurhoek veel te groot is en de afstand ab dus erg klein. De scheur loopt dan harder dan overeenkomt met de terugveersnelheid van het materiaal links en rechts van de scheurbaan en dat zal ten gevolge hebben dat de scheurhoek kleiner wordt waardoor de scheur weer langzamer gaat lopen. Loopt de scheur aanvankelijk te langzaam, dan gaat de terugvering van het materiaal dus naar verhouding te snel en gaat de scheurhoek meer open, waardoor de scheurvoortplanting toeneemt. Er is dus een mechanisme dat de scheurvoortplanting automatisch stabiliseert.

Overigens hangt de grootte van de scheurhoek dus ook af van de breedte van de filmstrook. Noch de scheurhoek, noch de scheursnelheid zijn

echte materiaalconstanten. Beide grootheden hangen in sterke mate af van de hele geometrie van het proefstuk en de wijze van uitvoering van het experiment.

Het ontstaan van scheuren

De traditionele beschouwingen, die men in de literatuur vindt, hebben uitsluitend betrekking op de vraag onder welke omstandigheden een scheur ontstaat. Wat er tijdens het scheuren gebeurt is iets waar geen materiaaldeskundige veel belangstelling voor heeft. Hoe zwaar kan het materiaal nog worden belast voor het gaat bezwijken is het probleem dat de praktijk stelt en daarom is de richting waarin men de oplossing moet zoeken schijnbaar ook heel eenvoudig. Het komt neer op het zoeken naar de grensspanning die het materiaal nog juist kan verdragen voor het scheuren gaat beginnen.

Wie het probleem zo stelt is er van te voren al van overtuigd, dat een dergelijke grensspanning inderdaad bestaat en zich op eenvoudige wijze laat definiëren. Is er inderdaad een essentieel verschil tussen het ontstaan van een scheur en de voortplanting na de start? Voor alle visco-elastische materialen moet deze vraag ontkennend worden beantwoord. Er is geen essentieel verschil. Een scheur ontstaat altijd *tijdens* het deformatieproces nooit op een willekeurig ogenblik gedurende een evenwichtstoestand. Wanneer de deformatie werkelijk oneindig langzaam wordt aangebracht kan het materiaal niet hard worden en dus ook niet scheuren. Een visco-elastisch materiaal gedraagt zich dan als een volkomen rubber en kan pas scheuren als de rek zo groot is geworden dat de polymeerketens geheel strak staan en dit gebeurt pas bij een rek van vele honderden procenten. Ook het ontstaan van een scheur is een proces en kan ook alleen maar uit een proces voortkomen. Bij een visco-elastisch materiaal is het al of niet ontstaan van een scheur dan ook overwegend bepaald door de snelheid waarmee wordt gedeformeerd.

Waar zal de scheur ontstaan? Natuurlijk daar waar de deformatiesnelheid het grootst is, want daar is ook de kracht het grootste en de mogelijkheid tot het breken van intermoleculaire bindingen het eerst aanwezig. In het algemeen zal dat het geval zijn in de onmiddellijke omgeving van gaatjes en van insnijdingen langs de rand van de film. Daarbij moet men wel bedenken dat kleine en grote gaatjes even gevaarlijk zijn. De spanningsverdeling in de omgeving van een opening is uitsluitend bepaald door de vorm van de opening, maar onafhankelijk van de grootte. Natuurlijk is de afstand waarover het extra span-

ningsveld als gevolg van de aanwezigheid van de opening zich uitstrekt wel afhankelijk van de grootte van het gaatje. Maar dat is voor het ontstaan van het scheurproces totaal irrelevant. Waar het op aan komt is wat er gebeurt in de punt van de scheur, of op die hele kleine plaats waar straks de punt zal worden gevormd. Het misleidende is hier, dat men, de film waarnemende door een microscoop in gepolariseerd licht, alleen de grote gaatjes opmerkt. De totale lichthoeveelheid, die bij gekruiste polarisatoren, wordt doorgelaten is natuurlijk geheel bepaald door de uitgestrektheid van het extra spanningsveld, d.w.z. men ziet alleen de grotere gaatjes, die misschien door hun vorm veel onschuldiger zijn dan een heel erg klein gaatje. Dat is de reden dat in visco-elastische materialen de scheuren altijd ontstaan op een plaats waar men ze niet verwachtte. Waar het op aan komt is strikt genomen ook niet de vorm van het gaatje en dus ook niet de verhouding van de lange en de korte as van de opening (wat in de Griffiththeorie een grote rol speelt), maar uitsluitend de vorm van de punt, om precies te zijn: de variatie van de kromtestraal van de opening.

Nu zal men wellicht opmerken dat het dan wel waar mag zijn dat het niet in de eerste plaats aankomt op de lokale deformatie maar op de lokale deformatiesnelheid omdat de mechanische eigenschappen van het materiaal nu eenmaal sterk tijdsafhankelijk zijn, maar dat zulks verder toch niets afdoet van de stelling dat de scheur ontstaat bij een bepaalde spanning. Nu verder afgezien van de vraag hoe en op welke speciale manier die spanning ontstaat zou het begrip treksterkte, dus de grensspanning die het materiaal nog juist kan verdragen voor de breuk ontstaat, hierdoor niet zijn aangetast. Zodra men echter tracht zich een voorstelling te maken van het moleculaire splitsingsproces blijkt dat dit een onhoudbare stelling is. Het atoompaar dat door de scheur zal worden gesplitst bevindt zich in een zeer diepe potentiaalkuil van de orde van grootte van ongeveer 80 Kgrcal/Mol. In figuur 3 is op de horizontale as uitgezet de onderlinge afstand van de atomen en op de verticale as de potentiële energie van het systeem. De helling van deze lijn, dat is de grootte: $du/dr = K_a$ is gelijk aan de kracht die tussen de atomen werkt als ze zich bevinden op de afstand: r . De gebroken lijn is de potentiële elastische energie, die het atoom heeft ten gevolge van de elastische kracht die er op werkt als gevolg van de lokale deformatie van het materiaal. Dit is een enorm brede en diepe potentiaalkuil. De breedte van deze potentiaalkuil is van macroscopische dimen-

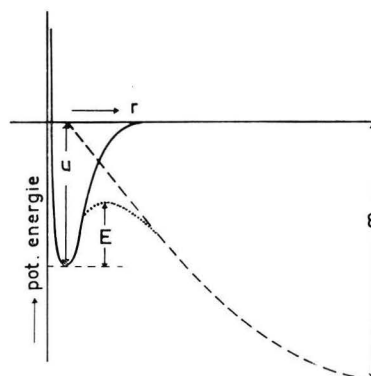


fig. 3.

Schets van de potentiële energie van twee chemisch gebonden atomen die bovendien zijn onderworpen aan een elastische kracht. u is de energie van de binding, E is de elastische energie. E is de hoogte van de potentiaalberg waar het systeem overheen moet springen om in de gesplitste toestand te komen. r is de onderlinge afstand van de atomen.

sies, terwijl de breedte van de potentiaalkuil van de atomaire krachten niet meer is dan enkele Ångström eenheden. In een tekening zijn de juiste verhoudingen nooit weer te geven. De helling van deze kuil is: $dε/dr = K_e =$ de elastische kracht. Deze is kleiner dan de atomaire bindingskracht. De elastische potentiaalkuil is zo breed en zo diep dat als het systeem eenmaal is gesplitst terugkeer onmogelijk is. De potentiaalberg waar het systeem overheen moet springen om in de gesplitste toestand te komen is aangegeven door de stippellijn. Deze berg is des te lager naarmate de helling van de lijn van de elastische energie, dus de kracht: K_e , groter is. Het moleculaire systeem is onderworpen aan thermische schommelingen. De werkelijke energie, in de ongesplitste toestand, fluctueert en het is duidelijk dat ten gevolge daarvan een bepaalde elastische kracht, een bepaalde treksterkte of grensspanning, die nodig zou zijn om de splitsing tot stand te brengen, niet bestaat. Als de elastische kracht maar lang genoeg aanhoudt zal er altijd wel een ogenblik komen dat een bijzonder grote fluctuatie van de energie het systeem over de potentiaalberg laat springen waardoor de splitsing tot stand is gekomen.

Nu kan men hier tegenin brengen dat dit in theorie natuurlijk wel waar is, maar dat er niettemin praktisch toch van een grensspanning kan worden gesproken omdat de thermische fluctuaties immers zo klein zijn. De gemiddelde waarde van de thermische energie van een deeltje is $\frac{1}{2}kT$ per vrijheidsgraad en de schommelingen om dit gemiddelde zijn gering zodat de poten-

tiaalberg bijna altijd óf te hoog, óf te laag is. De grensspanning waarbij het systeem wordt gesplitst is dus weliswaar niet oneindig scherp bepaald (dat is op moleculair niveau eigenlijk niets) maar is praktisch toch wel zo kritisch, dat er geen reden is het traditionele begrip treksterkte daarvoor aan te tasten. Er is echter een complicatie, waar de bovenstaande redenering geen rekening mee houdt en die maakt dat de thermische fluctuaties veel groter zijn. Het blijft natuurlijk onverminderd waar dat de gemiddelde kinetische energie van een deeltje per vrijheidsgraad $\frac{1}{2}kT$ is, maar een voorgeschreven gemiddelde waarde zegt op zich zelf nog niets over de grootte van de afwijkingen van het gemiddelde en die kunnen hier heel groot worden ten gevolge van de koppeling van het systeem met andere atomen. Het atoompaar dat op nominatie staat om te worden gesplitst kan namelijk niet worden vergeleken met een vrij gasmolecuul want het is verbonden aan een lange ketting van andere atomen. Gesteld eens dat ten gevolge van toevallige fluctuaties 5 atomen tegelijk in dezelfde richting bewegen dan krijgt ook het 6de atoom een zeer sterke stoot in die richting. Als er in de natuurkunde sprake is van gekoppelde systemen moet men altijd vragen naar de stijfheid van de koppeling, dat wil in dit geval zeggen, is de keten waarmee het te splitsen atoom is verbonden een beweeglijke soepele keten of is het een heel stijve ketting, die uit harde moeilijk beweegbare schakels bestaat. Het blijkt dat de invloed van de koppeling op de spreiding van de fluctuaties gering is als de koppeling heel stijf is en als deze heel slap is. Bij een hele stijve koppeling voeren de deeltjes in hoofdzaak snelle trillingen uit met kleine amplitudo's, bij een heel zwakke koppeling gedragen ze zich bijna als een vrij gasmolecuul. Het zijn weer juist de visco-elastische materialen, die hier tussen in staan en waarbij het effect van de vergroting van de fluctuaties zich sterk doet gelden.

Het blijft dus waar dat een hoge elastische spanning in een visco-elastisch materiaal altijd een scheur ten gevolge zal hebben als die spanning maar lang genoeg aanhoudt. Maar juist deze laatste voorwaarde is praktisch van beslissende betekenis. Zolang immers de spanningsdiscontinuïteit nog niet is gevormd kan die hoge spanning niet lang aanhouden, omdat een hoge spanning slechts mogelijk is door een hoge deformatiesnelheid en het lang aanhouden van een hoge deformatiesnelheid is niet mogelijk zonder een extreem grote rek te geven. Als men dat niet wil, zal men op een gegeven ogenblik ophouden verder te rekken, maar daarmee daalt de defor-

matiesnelheid en dus de elastische spanning en er is geen scheur gevormd.

Samenvattend kan het verschil tussen het ontstaan van een scheur en de voortplanting ervan op de volgende wijze worden omschreven: Zowel voor het ontstaan als voor de voortplanting van een scheur is een plaatselijk hoge deformatiesnelheid conditio sine qua non. Zolang de scheur nog niet is gevormd, dus zolang er nog geen discontinuïteit is in de spanningsverdeling, kan deze hoge deformatiesnelheid niet worden gehandhaafd zonder een extreem grote rek in te voeren. Is de discontinuïteit wel gevormd dan kan de deformatiesnelheid onbeperkt constant blijven zonder dat verder ergens een extreem grote rek optreedt. In een zich voortplantende scheur is niet alleen de deformatiesnelheid stationair, maar ook de hele deformatietoestand. Dit is zonder een discontinuïteit in de spanningsverdeling niet te bereiken.

Visco-elastische, glasachtige en rubberachtige materialen

Als resultaat van de voorgaande beschouwingen kan de volgende conclusie worden getrokken: Alle homogene, isotrope, niet-metallische materialen zijn wat betreft het scheuren en breken in drie grote groepen te verdelen. In het midden staan de visco-elastische materialen. Hier heeft het begrip treksterkte zijn traditionele betekenis geheel verloren. Alles, zowel het ontstaan als de voortplanting van scheuren is hier bepaald door van de tijd afhankelijke parameters, alles draagt een procesmatig karakter. De traditionele Griffith-theorie gaat voor deze materialen niet op.

Aan weerszijden van de visco-elastische materialen staan twee grensgevallen, namelijk de glasachtige en de rubberachtige. De glasachtige materialen hebben een hoge, niet van de tijd afhankelijke, modulus. Deze modulus is van dezelfde orde van grootte als de modulus van chemische bindingen. Ze zijn dus overal hard en niet alleen in de punt van de scheur. Ondanks zeer kleine deformaties is de spanning hoog. Grote scheurhoeken zijn in deze materialen niet mogelijk en ook niet nodig voor snelle scheurvoortplanting. De scheur ontstaat op een plaats waar een toevallige kleine spanningsverhoging is. Er is een echte treksterkte, want hoewel het thermische mechanisme dat de breukspanning tijdsafhankelijk maakt ook hier werkt, is door de hoge modulus de koppeling tussen de atomen zeer sterk. Daardoor zijn de thermische fluctuaties gering en de potentiaalberg is óf nog zo hoog dat de kans op splitsing praktisch oneindig onwaarschijnlijk is, óf bij een slechts weinig grotere deformatie al

zo laag dat de splitsing direct optreedt. De Griffith-theorie gaat voor deze materialen geheel op. De scheurbaan is grillig. Kleine spanningsvariaties hebben grote invloed op de voortplantingsrichting en de voortplantingssnelheid is hoog.

De rubberachtige materialen staan aan de andere kant. Zij hebben een modulus die evenmin van de tijd afhangt, maar die heel laag is. Dit correspondeert met een zeer zwakke koppeling tussen de atomen wat de fluctuaties van de kinetische energie eveneens klein maakt. Ook hier kan er dus sprake zijn van een echte treksterkte die echter slechts wordt bereikt door extreem grote deformaties. Voortplanting van de scheur in een rubberachtig materiaal is alleen mogelijk als het deformatiemechanisme van het experiment zodanig is dat langs de hele scheurbaan extreem grote deformaties optreden. De scheurvoortplantingssnelheid is dan ook hoog. In echte rubbers zijn zich langzaam voortplantende scheuren evenmin mogelijk als in glasachtige materialen.

Men moet zich wel realiseren dat glasachtige en rubberachtige materialen grensgevallen zijn van de visco-elastische. Er zijn dus allerlei overgangsvormen. Er zijn visco-elastische die zo traag relaxeren dat ze zich in vele experimenten zullen gedragen als glasachtige en er zijn er ook die dicht bij de rubberachtige liggen.

Ten onrechte is men in het algemeen van mening dat scheurproeven alleen een technologische betekenis hebben, dat ze alleen van belang zijn voor de ingenieur en de constructeur maar door hun statistisch en complex karakter onbruikbaar zijn om er echte goed gedefinieerde fysische materiaalconstanten mee te meten. Dat is niet zo. Mits verstandig opgezet zijn scheurproeven daarvoor wel bruikbaar. Ze zijn goed reproduceerbaar en laten nauwkeurige metingen toe. Daardoor vormen ze een nieuwe toegangsweg tot fundamenteel onderzoek.

Adhesie en cohesie

Al het voorgaande, dat betrekking had op cohesie-scheuren, geldt mutatis mutandis ook voor de adhesie-scheuren. Alleen is het aantal mogelijke combinaties hier veel groter. Het systeem kan bestaan uit twee glasachtige lichamen, of een combinatie van een glasachtige met een visco-elastische, of twee visco-elastische, of op een combinatie glasachtig-rubberachtig, enz. In het algemeen zullen de moleculaire bindingskrachten hier wat kleiner zijn. Het is niet zo waarschijnlijk dat een lijmlaag door veel hoofdvalenties aan een metaal of een glasachtig lichaam is gebonden. Verder zijn vrijwel alle adhesie-scheuren asymmetrisch. Dit betekent voor de

experimentele analyse slechts een kleine complicatie. Wat het experimentele onderzoek van de adhesiebindingen echter wel veel moeilijker maakt is dat twee-dimensionale experimenten hier in het algemeen niet mogelijk zijn.

Inhomogene en anisotrope materialen

Betekent de combinatie van twee verschillende materialen door lijmen of plakken reeds een complicatie voor de studie van het ontstaan en de voortplanting van scheuren, nog ingewikkelder wordt de zaak als een lichaam niet langer homogeen en isotroop is en dus moet worden beschouwd als een combinatie van vele materialen, die op een meestal niet bekende wijze door elkaar zijn gemengd. Niettemin is dat met verreweg de meeste, in de praktijk gebruikte, materialen het geval. Bijna alle films en folies uit hoogpolymeren gemaakt zijn kristallijn of hebben een of andere structuur ten gevolge van het fabricageproces. Andere zijn inhomogeen omdat ze vulstoffen bevatten, of vezels, of porieën. Het is niet de bedoeling hier al deze gevallen gedetailleerd te bespreken, er kan slechts op worden gewezen dat, hoe gecompliceerd een gegeven materiaal ook mag zijn, het scheuren in principe op dezelfde wijze verloopt als in de hierboven beschreven gevallen. Als voorbeeld kan een folie dienen gemaakt uit een gekristalliseerd polymeer. Er zijn dan twee fasen, een kristallijne en een amorf. Meestal is de kristallijne fase ook nog anisotroop gedistribueerd, dat wil zeggen: de kristallijne gebieden zijn overwegend in één bepaalde richting georiënteerd. Wat zal er bij het rekken van zo'n folie gebeuren?

De scheuren zullen ontstaan in of langs die kristallijne gebieden die zodanig zijn georiënteerd dat de spanningscomponent loodrecht op de ketenbundels groot is. De moleculaire krachten tussen de parallel lopende ketens in de kristallijne gebieden zijn zwak. De scheur kan zich door het kristalletje voortplanten zonder dat hoofdvalenties moeten worden gebroken. Bijna alle kristallen opgebouwd uit lange staafvormige moleculen hebben slijtvlakken parallel aan de richting van de moleculaire assen. Na het kristalletje te zijn gepasseerd komt de scheur in een amorf, rubberachtig, gebied en loopt dan grote kans tot stilstand te komen. Hier immers kan wel alleen voortplanting zijn als er hoofdvalenties worden gebroken en dat kan niet zonder dat zeer hoge krachten worden geproduceerd. Dat kan alleen maar als de deformatiesnelheid van de folie heel hoog is, dus wanneer er b.v. met een ruk aan wordt getrokken, óf als er zeer grote deformaties ontstaan zodat gapende scheurhoeken mogelijk

worden. Dit laatste is meestal niet mogelijk omdat de kristallijne gebieden daarvoor te talrijk zijn en te dicht op elkaar zitten. Bij langzame deformatie zal de folie dus niet doorscheuren hoewel het zeer wel mogelijk is dat het niettemin vol zit met zeer kleine scheurtjes. Vele van dergelijke folies vertonen dan ook aanzienlijke dichtheidsverminderingen als ze worden gerekt. Bij langzaam deformeren scheuren dergelijke folies niet maar gaan verstrekken. Een analyse van dit laatste verschijnsel is iets wat buiten het bestek van dit artikel valt.

Bij een film die versterkt is met een vulstof zullen de scheuren meestal ontstaan op de grens van vulstofdeeltjes en polymeer. Het zijn vooral vulstofdeeltjes, die zeer scherpe hoeken hebben, die in dit opzicht gevaarlijk zijn, omdat het ontstaan van een hoge spanning het eerst daar zal optreden waar de variatie van de kromtestraal van de matrix het grootst is. Maar al is een dergelijke scheur ontstaan dan wil dat nog helemaal niet zeggen dat de film ook gaat doorscheuren. Om dezelfde reden als hierboven genoemd in verband met een kristallijn polymeer zal het heel wel mogelijk zijn dat de scheur stopt in een ander gaatje of tegen een ander vulstofdeeltje of eenvoudig omdat de geometrie van de matrix zodanig is dat geen grote scheurhoek kan ontstaan, wat veelal het geval zal zijn als de vulstofconcentratie hoog is. Daarop berust de versterkende werking van vulstoffen. In een homogeen materiaal zal een eenmaal ontstane scheur zich blijven voortplanten, maar in een inhomogeen materiaal zijn er vele kansen dat de scheur wordt gestopt. Het recept om een goed versterkt materiaal te maken is dus: gebruik vulstofdeeltjes die geen scherpe kanten bevatten, neem hoge vulstofconcentraties en een zachte, liefst rubberachtige, matrix.

Samenvatting

Zowel het ontstaan als de voortplanting van scheuren in hoogpolymere materialen is niet mogelijk zonder dat chemische hoofdvalenties worden gebroken. Dat kan alleen als er plaatselijk

zeer hoge spanningen in het materiaal worden opgewekt. Hoge spanningen kunnen in een polymeer boven de overgangstemperatuur alleen ontstaan als óf de deformatie extreem groot is (de ketens staan strak) óf de deformatiesnelheid heel groot is. Het eerste is het geval in rubber, waar de relaxatie zo vlug verloopt dat ook zeer snelle deformaties het materiaal niet hard maken, het laatste is het geval bij visco-elastische stoffen. Waarom snelle deformatie een materiaal hard maakt wordt besproken. Het scheurproces is het eenvoudigst en het meest overzichtelijk in dunne films. Dit geval wordt verder besproken. De plaats waar het scheurproces verloopt is altijd de punt van een scherpe hoek en in dit hoekpunt is er een discontinuïteit van de spanningsverdeling. Het proces van de scheurvoortplanting is met het bestaan van deze discontinuïteit verbonden die juist de zeer hoge en zeer plaatselijke deformatiesnelheid mogelijk maakt. Een scheur is altijd een proces, een scheur loopt of hij bestaat niet. Uitvoeriger wordt de vraag onderzocht of er zo iets als een echte breukspanning bestaat en zo ja in welk soort polymeren dit het geval zal zijn. Het blijkt dat alleen in de glasachtige polymeren het spanningsinterval waarin splitsing van atomaire bindingen waarschijnlijk wordt zo smal is dat er een praktisch scherp begrensde breukspanning bestaat. In visco-elastische materialen is dit niet het geval. De oorzaak moet worden gezocht in de energie fluctuaties van de atomen, die door de koppeling aan lange ketens worden vergroot. Het is de stijfheid van de koppeling, die hier beslissend is. Ten slotte worden nog zeer in het kort enkele gevallen besproken van films die inhomogeen zijn, hetzij door de aanwezigheid van gekristalliseerde gebieden, hetzij door vulstoffen.

Literatuur

1. Griffith, A. A. Philos. Trans. Roy. Soc., Londen A221, 163 (1920).
Schwarzl, F. und A. J. Staverman in: H. A. Stuart: Die Physik der Hochpolymeren, Berlin (1956).
2. Brunt, N. A., Kolloid-Z. u. Z. Polymere 199, 13 (1964).
3. Brunt, N. A., Kolloid-Z. u. Z. Polymere 209, 5 (1966).